

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-166863

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和61年(1986)7月28日

C 09 D 3/72

6516-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 付着性の向上された塗料

⑯ 特 願 昭60-5853

⑰ 出 願 昭60(1985)1月18日

⑱ 発 明 者 熊 田 肇 岸和田市戎町7-25
 ⑱ 発 明 者 丸 山 一 芳 大阪府泉南郡熊取町大字五門312-124
 ⑱ 発 明 者 工 藤 欣 一 泉大津市東助松町3-3-31
 ⑰ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
 株式会社
 ⑰ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

付着性の向上された塗料

2. 特許請求の範囲

未だ研磨されていない熱硬化形塗料の硬化塗膜の上に主としてアクリルウレタン塗料を塗装し、次いで硬化させて目的とする硬化塗膜を得るに当って、上記熱硬化形塗料の硬化塗膜に対する付着性を向上せしめるために用いられる塗料であって、アクリルポリオール(A)に、主として一般式



[但し、式中の R_1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ なるアルキル基を表わすものとし、 n は1または2なる整数であるものとする。]

で示される磷酸エステル類(b-1)、分子内に一般式



[但し、式中の R_2 は水素原子または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ なるアルキル基を表わすものとする。]

で示される磷酸エステル基をもった数平均分子量が1,000～3,000なる範囲の重合体(b-2)、および

エポキシ化合物と磷酸または酸性磷酸エステルとの付加物(b-3)

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の磷酸基含有化合物(B)を、上記アクリルポリオール(A)の固形分重量に対して0.01～20%なる範囲内で添加せしめて得られる塗料。

3. 発明の詳細な説明

[発明の利用分野]

本発明は新規に有用なる塗料に関し、さらに詳細には、アクリルポリオールに特定の磷酸基含有化合物を添加させて成る、未研磨の熱硬化形塗料の硬化塗膜に対する付着性の向上された、主としてアクリルウレタン塗料に関する。

[従来の技術]

アクリルウレタン塗料は性能が良く、しかも常

温乾燥であっても強制乾燥であっても硬化塗膜が得られる処から、広い用途をもって利用されているけれども、難点ないしは欠点の一つとして、表面の未だ研磨されていない熱硬化形塗料の塗膜（硬化塗膜）に対する付着性が非常に不安定であり、不十分であることが挙げられる。

すなわち、当該アクリルウレタン塗料の硬化初期において或る程度は付着していても、硬化が進行するにつれてこの付着性が低下してくるのが常であるし、最も悪しき場合には、最初から全く付着しないという場合さえある。

〔発明が解決すべき問題点〕

ところで、自動車とか家電関係などの工業塗装ラインにおいての補修塗装とか、マーキングコート、ツートンカラー仕上げ、テーピングクリヤー仕上げなどにあつては、必ず研磨工程を設けなければならなく、作業上、大きな支障を来している処から、未研磨のままでも熱硬化形塗料の硬化塗膜に付着する塗料の出現が、とりわけ、かかる付着性に難点のあるアクリルウレタン塗料の出

現が待たれている。

〔問題点を解決するための手段〕

そこで、本発明者らはこうした業界の強い要望に対して鋭意検討を重ねた結果、アクリルウレタン塗料の必須構成成分たるアクリルポリオールに特定の磷酸基含有化合物を添加せしめて得られる塗料が、前述した如き従来型アクリルウレタン塗料の欠陥を美事に解消せしめることを見出すに及んで、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は未研磨の熱硬化形塗料の硬化塗膜の上に塗装し、次いで所望の硬化方法により硬化させて新たな硬化塗膜を得るにさいして用い、しかも該熱硬化形塗料の硬化塗膜に対する付着性を向上せしめるために用いる塗料であつて、アクリルポリオール(A)に、このポリオール(A)の固形分重量を基準として0.01～20重量%の、主として一般式



〔但し、式中の R_1 は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ なるアルキル基を

表わすものとし、 n は1または2なる整数であるものとする。〕

で示される磷酸エステル類(b-1)、
分子内に一般式



〔但し、式中の R_2 は水素原子または $\text{C}_1 \sim \text{C}_{18}$ なるアルキル基を表わすものとする。〕

で示される磷酸エステル基をもった数平均分子量が1,000～30,000なる重合体(b-2)、およびエポキシ化合物と磷酸または酸性磷酸エステルとの付加物(b-3)

よりなる群から選ばれる少なくとも1種の磷酸基含有化合物(B)を添加せしめて得られる、主としてアクリルウレタン塗料を提供するものである。

ここにおいて、上記した磷酸エステル類(b-1)の代表的なものとしては、モノメチルホスフェート、モノエチルホスフェート、モノプロピルホスフ

ェート、モノオクチルホスフェートもしくはモノステアシルホスフェートの如きモノエステル類；ジメチルホスフェート、ジエチルホスフェート、ジプロピルホスフェート、ジオクチルホスフェートもしくはジステアシルホスフェートの如きジエステル類；あるいはこれらの任意の混合物などであり、これらは五酸化磷(P_2O_5)とアルコール類とを反応させたのち、必要に応じてこれを加水分解せしめて得られるものである。

次に、前記した磷酸エステル基含有重合体(b-2)としては、たとえばグリシジル基含有重合性単量体の単独重合体もしくは共重合体を予め調製しておき、次いでこれらの重合体に磷酸もしくは、たとえば磷酸モノプロピルの如き酸性磷酸エステルを付加せしめたものとか、あるいはたとえばモノ〔 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート〕アシッドホスフェートもしくはモノ〔 β -ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート〕アシッドホスフェートの如き磷酸基を有する重合性単量体の単独またはこれと共重合可能な他の重合性単量体

とを(共)重合させて得られる単独重合体または共重合体などであるが、本発明においては後掲する如きアクリルポリオール(A)との相溶性の点から、1,000~3,000、好ましくは1,500~20,000なる程度の数平均分子量を有するものを用いるのが適当である。

そのうち、共重合体にあつては磷酸エステル基の含有率が重合性単量体換算で少なくとも1重量%、好ましくは3重量%以上でないと付着性を向上させることができなくなる。

また、前掲した如き各種の磷酸基含有重合性単量体と共重合性を有する他の重合性単量体としては、公知慣用のものが、いずれも使用できるが、そのうちでも代表的なものを挙げればスチレン、ビニルトルエンの如き芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの如きアクリルエステルモノマー類、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、フマル酸、モノ(メタ)アクロイルオキシエチルフタレート、モノブチルマレエートの如き酸モノ

マー類などであり、(メタ)アクリル酸エステルを具体的に例示すればメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、ターシャリーブチル(メタ)アクリレートまたは2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどがあるし、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルを具体的に例示すればβ-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、β-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートまたは4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどであり、さらには「カージュラE」(オランダ国シェル社製の、合成脂肪酸のグリシジルエステル)もしくは「チッソノックス」[チッソ(株)製の脂肪族モノエポキシド]の如きモノエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸もしくはフマル酸の如き不飽和カルボン酸モノマーとのエステル化反応生成物などである。

さらに、前記したモノエポキシド化合物と磷酸

または酸性磷酸エステルとの付加物(b-3)としては、たとえばプロピレンオキサイド、「カージュラE」の如きモノエポキシ化合物、「エピクロン1050」[大日本インキ化学工業(株)製のビスフェノールAのジグリシジルエーテル]の如きジエポキシ化合物、あるいはアリルグリシジルエーテル、グリシジル(メタ)アクリレート、または不飽和カルボン酸とポリエポキシ化合物との等モル反応生成物などの如きグリシジル基含有モノマーを必須の原料成分としたアクリル共重合体とか、分子中にカルボキシル基を有するポリエステルに過剰のポリエポキシ化合物を付加させて得られるエポキシ基含有ポリエステル樹脂などの、分子中にエポキシ基を有する化合物に磷酸もしくは、たとえば磷酸モノブチルの如き酸性磷酸エステルを付加させて得られるものである。

以上に掲げられたような各種の磷酸基含有化合物(B)は、固形分重量換算で0.01~20%なる範囲内となるように、後掲される如き各種のアクリルポリオール(A)に添加されるが、かかる添加

量が0.01重量%未満の場合には添加効果が得られなくなるし、逆に20重量%を超える場合には、当該化合物(B)の分子量が低いものにあつては、「はじき」とかクレーターとか、さらには経時的なブリードなどが起こり易くなるし、アクリルポリオール(A)にポリイソシアネートを配合せしめて目的とするアクリルウレタン塗料となしたさいに、ポットライフが短くなるので好ましくない。

したがって、当該化合物(B)の添加量としては0.01~20重量%、好ましくは0.1~10重量%なる範囲内が適当である。

他方、本発明において使用できる前記アクリルポリオール(A)としては、前掲した如き各種の磷酸基含有重合性単量体を除いた、それ以外の各種前掲の化合物、つまり芳香族ビニル化合物、(メタ)アクリル酸アルキルエステルや(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルの如き各種アクリルエステルモノマー類、(メタ)アクリル酸やフマル酸の如き各種不飽和カルボン酸やそれらのアルキルエステル類、(メタ)アクリル酸グリ

シジルエステルやジエポキシドと不飽和カルボン酸との付加物または重合性不飽和結合含有低分子量ポリエステル樹脂(油変性アルキド樹脂をも含む。)などの化合物から、特公昭43-9240号、47-13187号、53-23334号または特開昭49-130927号、50-58123号などの明細書に記述されているような公知の方法を利用することによって調製されるようなものが挙げられる。

さらに、前掲した如き各種のアクリルポリオール(A)と組み合わせて用いられるポリイソシアネートとして代表的なものには、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートもしくはジフェニルメタンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートもしくはトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2,4-(ないしは2,6-)ジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)もしくは

1,3-ジ(イソシアネートメチル)シクロヘキサンの如き脂環式ジイソシアネート、またはこれらの各種ジイソシアネート類と、トリメチロールプロパン、もしくは1,3-ブタンジオールの如き各種の多価アルコール類、イソシアネート基と反応する官能基を有する低分子量のポリエステル樹脂(油変性アルキド樹脂をも含む。)、(メタ)アクリロイルオキシ基含有共重合体(スチレン、アクリロニトリルもしくは塩化ビニルなどをモノマー成分とするものをも含む。)または水などとの付加物、あるいはビュレット体、さらには上掲した如き各種ジイソシアネート類の単独重合体ないしは共重合体(オリゴマーをも含む。)などがある。

当該ポリイソシアネートは本発明塗料の用途や要求性能に応じて適宜、使い分けられるのは勿論である。

以上に掲げられた磷酸基含有化合物(B)とアクリルポリオール(A)とポリイソシアネートとから得られる本発明の塗料には、所望により、さらに

硝化棉もしくはセルロースアセテートブチレートなどの如き各種繊維素誘導体、アクリルウレタンとは別種の各種樹脂類、あるいはレベリング剤、顔料、分散剤または紫外線吸収剤の如き公知慣用の各種添加剤などをも添加し配合せしめることができる。

〔発明の効果〕

従来は主としてこの種のアクリルウレタン塗料が熱硬化形塗料の硬化塗膜への付着性が極めて悪いために、該熱硬化形塗料の硬化塗膜表面を十分に研磨してからでないとアクリルウレタン塗料の塗装ができない処から、この研磨工程が必要欠くべからざるものであったのが、以上のようにして得られる本発明の塗料を用いることにより、こうした研磨工程という余分の工程をわざわざ付加する必要もなくなるという大きなメリットがもたらされる。

しかし、研磨ないしは剝離工程の施された硬化塗膜に対しては本発明の塗料が全く使用できないというものでは決してなく、本発明塗料はかかる場合に対してもまた適用できるものであることは

勿論である。

〔実施例〕

次に、本発明を参考例、実施例および比較例により具体的に説明するが、以下において部および%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

参考例1〔磷酸エステル類(b-1)の調製例〕

n-ブタノールの52部を反応容器に仕込んで40℃に昇温したのち、トルエンの20部に五酸化磷の28部を懸濁させたものを同温度で、発熱に注意しながら徐々に添加し、添加が終了したらそのまま透明になるまで同温に保持した処、磷酸ブチルエステルが得られた。以下、これを磷酸エステル(b-1-1)と略記する。

参考例2〔磷酸エステル基含有重合体(b-2)の調製例〕

スチレンの20部、n-ブチルメタクリレート13部、n-ブチルアクリレートの50部、β-アジドホスホキシエチルメタクリレートの10部、β-ヒドロキシエチルメタクリレートの

5部およびメタクリル酸の2部からなるモノマー混合物の100部を、イソプロパノールの50部およびメチルイソブチルケトンの40部からなる混合溶剤中で、常法により共重合させたのち、アセトンの10部を加えて不揮発分(NV)が50.2%で、かつ粘度(25℃におけるガードナー粘度;以下同様)がKなる共重合体溶液を得た。以下、これを重合体(b-2-1)と略記する。

参考例3〔エポキシ化合物の磷酸付加物(b-3)の調製例〕

「エピクロン1050」(大日本インキ化学工業(株)製ビスフェノールAのジグリシジルエーテル)の100部をメチルエチルケトンの150部に溶かし、85%磷酸26.5部を発熱に注意しながら加えたのち、リフラックス温度で1時間加熱して反応を完了させた。次いで、この反応生成物を冷却したのちアセトン30部を加えてNV40.3%の樹脂溶液を得た。以下、これを磷酸付加物(b-3-1)と略記する。

工業(株)製のアクリル樹脂; NV=50%〕と「スーパーベッカミンJ-820」(同上社製のブチル化メラミン樹脂; NV=60%)との混合物から成り、かつ、酸化チタンでPWCが40%となるように調製されたアクリル樹脂系塗料、および「ベッコゾールEZ-3506-60」(同上社製の短油アルキド樹脂; NV=60%)と「スーパーベッカミンJ-820」との混合物から成り、かつ、酸化チタンでPWCが40%となるように調製されたアルキド樹脂系塗料を用いた。

また試験板としては、これら上記熱硬化形樹脂塗料を「ボンデ#144」処理銅板上にスプレー塗装して140℃で30分間焼付けた未研磨のものを使用した。

さらに、使用したアクリルポリオールは次の通りである。

「アクリディックA-809」…大日本インキ化学工業(株)製品;

NV=50%, OHV=20

「アクリディック54-480」…同上社製品; NV=55%,

OHV=44

参考例4(同上)

85%磷酸の代わりに、38部の磷酸モノ-*n*-ブチルを使用するように変更した以外は、参考例3と同様にしてNVが40.1%なる樹脂溶液を得た。以下、これを磷酸付加物(b-3-2)と略記した。

実施例1~11および比較例1~1~8

参考例1~4で得られたそれぞれの磷酸基含有化合物を第1表に示されるような配合組成割合で各種のアクリルポリオールに添加したのち、各種のポリイソシアネートをも混合して塗料化せしめた。

次いで、それぞれの塗料を常法によりスプレー塗装したのち、60℃で40分間強制乾燥させ、さらに室温に7日間放置せしめて硬化塗膜を得た。

しかるのち、それぞれの塗膜について性能の評価を行なった。それらの結果は同表にまとめて示す。

なお、このさいの熱硬化形樹脂塗料としては「アクリディック47-712」〔大日本インキ化学

「アクリディック48-261」…同上社製品; NV=60%,

OHV=36

「バーノックDN-950」…同上社製品; NV=75%, NCO=

12.5%

「タケネートD-120N」…武田薬品工業(株)製品; NV=75%,

NCO=11%

			実 施 例										比 較 例							
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	6	7	8
使用した熱硬化形樹脂塗料の塗膜の種類			アクリル塗料系				アルキド塗料系				アクリル塗料系	アルキド塗料系	アクリル塗料系	アルキド塗料系	アクリル塗料系	アルキド塗料系	アクリル塗料系	アルキド塗料系		
* アクリル ウレ タン 塗料 配合 (部)	有機基含 有化合物	b-1-1	1				0.5				0.3									
		b-2-1		5				10												
		b-3-1			3				0.5			1								
		b-3-2				1				1										
	アクリル ポリオール	「アクリディック A-809」	100												100					
		「アクリディック 54-480」					100									100				
		「アクリディック 48-261」									100							100		
	ポリイソ シアネート	「ペーノック DN-950」	12				26								12	26				
		「タケネート D-120N」									24							24		
	付着性 **		初 期	◎										×						
1 カ月後			◎										×							
耐水性試験後の付着性 ***			◎										×							

* いずれの場合も、クリアー塗料でOH/NCO=1.0(当量)となるように配合した。

** 塗膜にナイフでクロスカットを入れ、セロファンテープで剝離を行った。 判定基準 ◎…全く剝離せず △…部分的に剝離した ×…全面的に剝離した

*** 耐水性試験は40℃の水に1週間浸漬した場合の評価である。

本発明において用いられる熱硬化形樹脂塗料としては、メラミン樹脂を硬化剤としたポリエステル樹脂塗料、アルキド樹脂塗料またはアクリル樹脂塗料が代表的なものであり、さらにはエポキシ樹脂を硬化剤とした上記の如き各種塗料もまた使用できる好材料である。

代理人 弁理士 高 橋 勝 利

手 続 補 正 書

昭和60年 2月25日

特許庁長官 志 賀 学 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許願第5853号

2. 発明の名称

付着性の向上された塗料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

〒174 東京都板橋区坂下三丁目35番58号

(288) 大日本インキ化学工業株式会社

代表者 川 村 茂 邦

4. 代 理 人

〒103 東京都中央区日本橋三丁目7番20号

大日本インキ化学工業株式会社内

電話 東京(03) 272-4511(大代表)

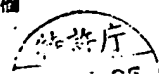
(8876) 弁理士 高 橋 勝 利

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄



7. 補正の内容

(1) 明細書の第2頁13行の記載

「〔発明の利用分野〕」を、

「〔産業上の利用分野〕」に訂正する。

(2) 明細書の第3頁末行目の記載

「付着性に難点のある」を、

「付着性に難点のない」に訂正する。

(3) 明細書の第12頁13行目の記載を次のように訂正する。

「いしは共重合体（オリゴマーをも含む。）、あるいはイソシアネートエチルメタクリレートとか前掲した如き（メタ）アクリル酸ヒドロキシアルキルエステルなどの水酸基含有ビニル系モノマー類とジイソシアネート類との等モル付加物などのようなイソシアネート基含有ビニル系モノマー類をスチレンとか（メタ）アクリル酸エステルモノマー類などと共重合させて得られるイソシアネート基含有共重合体などが」

以 上